

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210319

(P2001-210319A)

(43) 公開日 平成13年8月3日(2001.8.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト*(参考)
H 0 1 M 4/04		H 0 1 M 4/04	Λ
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	Λ
	16/24		
	30/00		C
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-18499(P2000-18499)

(22) 出願日 平成12年1月27日(2000.1.27)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 堂本 洋一

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 八木 弘雅

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

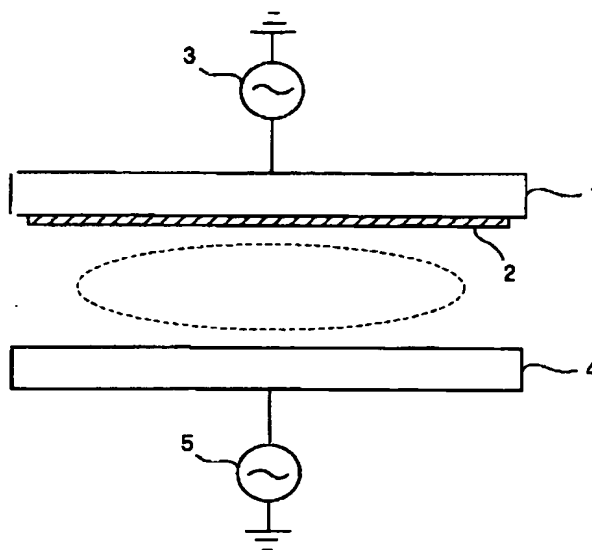
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 集電体2上に活物質となるシリコン薄膜を形成するリチウム二次電池用電極の製造方法において、密着性良く集電体2上にシリコン薄膜を形成する。

【解決手段】 シリコン薄膜を形成する際、集電体2にイオンを衝突させることを特徴としている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体上に活物質となるシリコン薄膜を形成するリチウム二次電池用電極の製造方法において、前記シリコン薄膜を形成する際、前記集電体にイオンを衝突させることを特徴とするリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記集電体に実質的に負のバイアス電圧を印加することにより、プラズマからのイオンを前記集電体に衝突させることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項3】 プラズマCVD法により前記シリコン薄膜を形成させることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項4】 スパッタリング法により前記シリコン薄膜を形成させることを特徴とする請求項2に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項5】 イオンガンからイオンを照射することにより、前記集電体にイオンを衝突させることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項6】 真空蒸着法により前記シリコン薄膜を形成することを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項7】 イオン加速電圧及び／またはイオン電流密度を前記シリコン薄膜の形成とともに減少させることを特徴とする請求項5または6に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項8】 前記イオンがアルゴン及び水素から選ばれる少なくとも1種のイオンであることを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項9】 薄膜形成の初期段階でのみ集電体にイオンを衝突させることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記シリコン薄膜が微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、集電体上に活物質となるシリコン薄膜を形成するリチウム二次電池用電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いる

と、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（SolidState Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている（特開平10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、プラズマCVD法等により、銅箔等の金属箔上に形成したシリコン薄膜をリチウム二次電池用負極として用いることにより、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができることを見出した（特願平11-301679号）。

【0006】このようなリチウム二次電池用電極においては、活物質となるシリコン薄膜を集電体上に密着性良く形成することが必要となる。本発明の目的は、密着性良く集電体上にシリコン薄膜を形成することができるリチウム二次電池用電極の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、集電体上に活物質となるシリコン薄膜を形成するリチウム二次電池用電極の製造方法であり、シリコン薄膜を形成する際、集電体にイオンを衝突させることを特徴としている。

【0008】本発明に従いシリコン薄膜を形成する際、集電体にイオンを衝突させることにより、集電体に対するシリコン薄膜の密着性を向上させることができる。本発明に従う第1の局面においては、集電体に実質的に負のバイアス電圧を印加することにより、プラズマからのイオンを集電体に衝突させる。この場合、シリコン薄膜の形成方法としては、プラズマCVD法やスパッタリング法などが好ましく用いられる。集電体に印加するバイアス電圧としては、-300V以上であることが好ましく、さらに好ましくは、-100V以上である。

【0009】電圧の印加方法としては、直流電圧、交流電圧、あるいはパルス電圧などを印加することで、実質的に負のバイアス電圧を印加でき、好ましくは高周波電圧の印加が用いられる。

【0010】本発明に従う第2の局面においては、イオンガンから集電体にイオンを照射することにより、集電体にイオンを衝突させる。この場合、シリコン薄膜の形

成方法としては、真空蒸着法などが好ましく用いられる。プラズマからのイオン及びイオンガンからのイオンとしては、例えば、アルゴン及び水素から選ばれる少なくとも1種のイオンが挙げられる。

【0011】本発明に従う第1の局面及び第2の局面においては、薄膜形成の初期段階でのみ集電体にイオンを衝突させてもよい。例えば、シリコン薄膜の膜厚が $1\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ となるまでの間のみ、集電体にイオンを衝突させる。また、本発明に従う第2の局面においては、イオン加速電圧及び／またはイオン電流密度をシリコン薄膜の形成とともに減少させてもよい。これらにより、集電体を受ける損傷を低減させることができる。

【0012】本発明における集電体としては、好ましくは銅箔などの金属箔が用いられる。銅箔としては、圧延銅箔及び電解銅箔などを用いることができるが、密着性の観点からは、表面粗さRaの値が大きい電解銅箔が好ましく用いられる。

【0013】本発明において形成するシリコン薄膜としては、微結晶シリコン薄膜及び非晶質シリコン薄膜が好ましい。微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する $520\text{cm}^{-1}$ 付近のピークと、非晶質領域に対応する $480\text{cm}^{-1}$ 付近のピークの両方が実質的に検出されるシリコン薄膜である。また、非晶質シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する $520\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが実質的に検出されず、非晶質領域に対応する $480\text{cm}^{-1}$ 付近のピークが実質的に検出される薄膜である。

【0014】本発明に従い製造されるリチウム二次電池用電極は、リチウム二次電池において負極として用いることができ、非水電解質及び正極とを組み合わせるリチウム二次電池とすることができる。

【0015】リチウム二次電池に用いる電解質の溶媒としては、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$  など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。

【0016】リチウム二次電池の正極活物質としては、

$\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$  などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0018】(実験1) 基板となる集電体として圧延銅箔(厚み $18\mu\text{m}$ )を用い、プラズマCVD法により銅箔の上に微結晶シリコン薄膜を形成した。図1は、このシリコン薄膜の形成に用いたプラズマCVD装置を示す概略構成図である。ヒーターを内蔵した電極1の上には、基板となる銅箔2が保持されている。電極1には、銅箔2に負のバイアス電圧を印加するための高周波電源3が接続されている。電極1に対向して、対向電極4が設けられており、この対向電極4には、電極1と対向電極4の間にプラズマを発生させるための高周波電源5が接続されている。

【0019】図1に示す装置を用い、シランガス流量 $10\text{scm}$ 、水素ガス流量 $200\text{scm}$ 、基板温度 $180^\circ\text{C}$ 、反応圧力 $40\text{Pa}$ 、高周波電源5による高周波電力 $555\text{W}$ の条件で、銅箔2上に膜厚 $10\mu\text{m}$ となるまで微結晶シリコン薄膜を堆積させた。

【0020】なお、シリコン薄膜を堆積させる際、表1に示すように高周波電源3からバイアス電圧を基板である銅箔2に印加し、電極1及び対向電極4の間に発生したプラズマからのイオンを銅箔2に衝突させた。実施例1及び2については、膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるまでバイアス電圧を印加し、その後バイアス電圧を印加しない状態で薄膜を形成させた。実施例3については、薄膜形成終了まで、すなわち膜厚 $10\mu\text{m}$ となるまでバイアス電圧を印加した。なお、比較例1については、バイアス電圧を印加しない状態で薄膜を形成した。

【0021】以上のようにしてシリコン薄膜を形成した銅箔について、密着性を評価した。評価方法は、シリコン薄膜を形成した銅箔から100個のサンプルを切り出し、 $1\text{kg}$ の荷重で、ビッカース圧子押し込み試験を行い、剥離したサンプルの発生個数を求め、剥離発生率として評価した。評価結果を表1に示す。

【0022】〔負極の作製〕シリコン薄膜を形成した銅箔を、直径 $17\text{mm}$ となるように打ち抜き、それぞれの負極を作製した。

【0023】〔正極の作製〕出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び $\text{COCO}_3$  を用いて、 $\text{Li}:\text{Co}$ の原子比が $1:1$ となるように秤量して乳鉢で混合し、これを直径

17mmの金型でプレスし加圧成形した後、空気中において800℃で24時間焼成し、 $\text{LiCoO}_2$ の焼成体を得た。これを乳鉢で平均粒子径20 $\mu\text{m}$ となるまで粉碎した。

【0024】得られた $\text{LiCoO}_2$ 粉末が80重量部、導電材としてのアセチレンブラックが10重量部、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレンが10重量部となるように混合し、直径17mmの金型でプレスし加圧成形して、ペレット状の正極を作製した。

【0025】〔電解液の作製〕エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解して電解液を作製し、これを

以下の電池の作製において用いた。

【0026】〔電池の作製及び充放電サイクル特性の測定〕以上のようにして得られた負極、正極、及び電解液を用いて、扁平型リチウム二次電池を作製した。

【0027】作製したリチウム二次電池について、25℃において電流値100 $\mu\text{A}$ で負極容量が2000mAh/gとなるまで充電した後放電し、これを1サイクルの充放電とし、各電池について50サイクル目の容量維持率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
印加電圧	-100V	-300V	-100V	0V (未印加)
電圧印加時間 (膜厚)	0.1 $\mu\text{m}$	0.1 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}$	—
集電体の状態	変化なし	変化なし	靱性が低下	変化なし
密着性 (剝離発生率)	6%	5%	—	24%
50サイクル目の 容量維持率	90%	91%	—	85%

【0029】表1に示すように、シリコン薄膜形成の際、集電体である銅箔に負のバイアス電圧を印加し、プラズマからのイオンを集電体に衝突させた実施例1及び実施例2は、比較例1に比べ良好な密着性を示している。また、充放電サイクル特性においても良好な容量維持率を示している。なお、実施例3においては、集電体の靱性が低下していたため、密着性試験及び、電池を作製しての充放電サイクル特性の評価は行わなかった。

【0030】(実験2)実験1と同様の銅箔を用い、スパッタリング法により銅箔の上に非晶質シリコン薄膜を形成した。図2は、このシリコン薄膜の形成に用いたスパッタ装置の概略構成図である。図2に示すように、スパッタ装置の構成は、実験1で用いたプラズマCVD装置と同様で、対向電極9上にシリコンターゲット10が設置されている点のみ異なっている。

【0031】図2に示す装置を用い、アルゴンガス流量100sccm、基板温度：室温(非加熱、温度制御なし)、反応圧力0.1Pa、高周波電源11による高周波電力200Wの条件で銅箔7上に膜厚10 $\mu\text{m}$ となるまで非晶質シリコン薄膜を堆積させた。

【0032】なお、実験1と同様に、高周波電源8からバイアス電圧を基板である銅箔7に印加することで、電極6及び対向電極9の間に発生したプラズマからのイオンを銅箔7に衝突させた。実施例4では、膜厚が0.1 $\mu\text{m}$ となるまでバイアス電圧を印加し、その後バイアス電圧を印加しない状態で薄膜を形成させた。なお、比較例2については、バイアス電圧を印加しない状態で薄膜

を形成した。

【0033】以上のようにしてシリコン薄膜を形成した銅箔について、実験1と同様にして、密着性試験及び電池作製による充放電サイクル特性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0034】

【表2】

	実施例4	比較例2
印加電圧	-100V	0V (未印加)
電圧印加時間 (膜厚)	0.1 $\mu\text{m}$	—
集電体の状態	変化なし	変化なし
密着性 (剝離発生率)	4%	10%
50サイクル目の 容量維持率	98%	95%

【0035】表2に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例4は、比較例2に比べ、良好な密着性を示している。また、充放電サイクル特性においても良好な容量維持率を示している。

【0036】(実験3)実験1と同様の銅箔を用い、銅箔にイオンガンからのイオンを衝突させながら、真空蒸着法により非晶質シリコン薄膜を銅箔上に堆積させた。図3は、このシリコン薄膜形成に用いた真空蒸着装置を示す概略構成図である。基板ホルダー21の上には、基

板である銅箔22が保持されている。基板ホルダー21と対向する位置に、電子ビーム(EB)ガンを備えた蒸着源23が設けられている。また、銅箔22に対してイオンを照射することができる位置に、イオンガン24が設けられている。

【0037】イオンガン24からArガスを5sccmの流量でチャンバー内に導入し、基板温度：加熱なし(約40℃)、蒸着速度10Å/秒の条件で、銅箔22上に膜厚が10μmとなるまで非晶質シリコン薄膜を堆積させた。シリコン薄膜堆積の際、表3に示すように、イオンガン24のイオン加速電圧を設定し、Ar<sup>+</sup>イオンを銅箔22上に照射し衝突させた。なお、イオン電流密度は加速電圧に応じて0.4~5mA/cm<sup>2</sup>の範囲

内で設定した。

【0038】実施例5、7、8及び9については、表3に示すように、シリコン薄膜の膜厚が0.1μmとなるまでの間イオンを照射し、その後はイオンを照射しなかった。実施例6については、薄膜形成の終了まで、すなわち膜厚10μmとなるまでイオンを照射した。

【0039】以上のようにしてシリコン薄膜を形成した銅箔について、実験1と同様にして、密着性試験及び電池作製による充放電サイクル特性の評価を行った。結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
イオン種と加速電圧	Ar <sup>+</sup> 900V	Ar <sup>+</sup> 900V	Ar <sup>+</sup> 5kV	Ar <sup>+</sup> 10kV	Ar <sup>+</sup> 12kV
電圧印加時間(膜厚)	0.1μm	10μm	0.1μm	0.1μm	0.1μm
集電体の状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	靱性が低下
密着性(剝離発生率)	2%	2%	0%	0%	-
50サイクル目の容量維持率	60%	60%	62%	62%	-

【0041】表3に示す結果から明らかなように、本発明に従いイオンを衝突させながらシリコン薄膜を形成した実施例5~8においては、良好な密着性が得られるとともに、良好な充放電サイクル特性が得られている。なお、実施例9においては、集電体の靱性が低下していたため、密着性試験及び充放電サイクル特性の評価は行わなかった。

【0042】(実験4)実験1と同様の銅箔を集電体として用い、実験3と同様の真空蒸着装置を用いて、イオンガンからのイオンを集電体に衝突させながら、非晶質シリコン薄膜を、膜厚10μmとなるまで集電体上に堆積させた。

【0043】表4に示すように、実施例10については、Arガスを5sccm、H<sub>2</sub>ガスを5sccmの流量でイオンガンからチャンバー内に導入し、加速電圧を900V、イオン電流密度を0.4mA/cm<sup>2</sup>とし、薄膜形成終了まで、すなわち膜厚が10μmとなるまでイオンガンからのイオンを照射しながら薄膜を形成した。

【0044】実施例11については、表4に示すように、シリコン薄膜の膜厚が1μmとなるまでの間、加速電圧を5kVから0Vまで直線的に減少させながらシリコン薄膜を堆積させた。また、加速電圧の減少とともに、イオン電流密度を3mA/cm<sup>2</sup>から0mA/cm<sup>2</sup>に直線的に減少させた。

【0045】以上のようにしてシリコン薄膜を形成した銅箔について、実験1と同様に、密着性試験及び電池作

製による充放電サイクル特性の評価を行った。結果を表4に示す。

【0046】

【表4】

	実施例10	実施例11
イオン種と加速電圧	Ar <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> 900V	Ar <sup>+</sup> 5kV~0V
電圧印加時間(膜厚)	10μm	1μm
集電体の状態	変化なし	変化なし
密着性(剝離発生率)	1%	0%
50サイクル目の容量維持率	61%	62%

【0047】表4に示すように、本発明に従う実施例10及び11においては、良好な密着性が得られるとともに、良好な充放電サイクル特性が得られている。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、密着性良く集電体上にシリコン薄膜を形成することができ、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例において用いたプラズマCVD装置を示す概略構成図。

【図2】本発明に従う実施例において用いたスパッタ装

置を示す概略構成図。

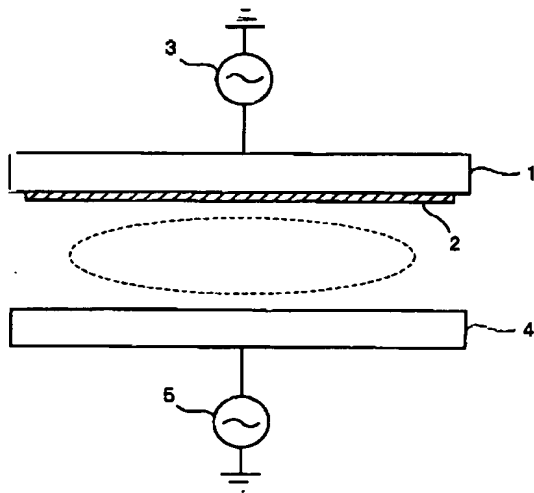
【図3】本発明に従う実施例において用いた真空蒸着装置を示す概略構成図。

【符号の説明】

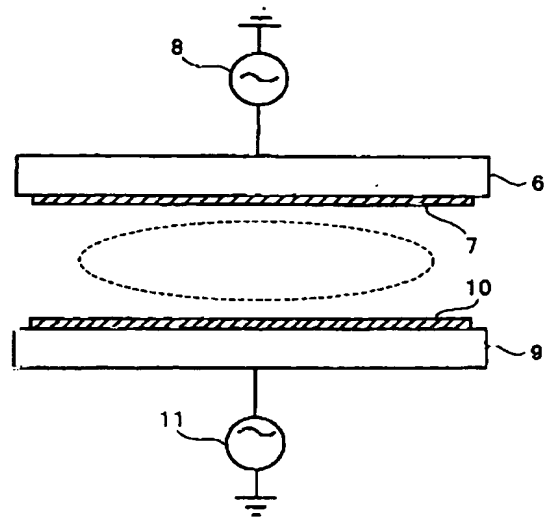
1, 6…電極  
2, 7…集電体  
3, 5, 8, 11…高周波電源

4, 9…対向電極  
10…シリコンターゲット  
21…基板ホルダー  
22…集電体  
23…蒸着源  
24…イオンガン

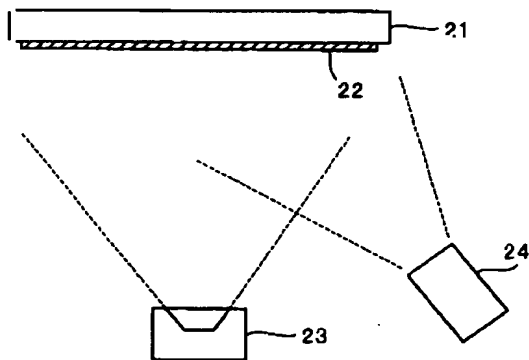
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H01M 4/38

識別記号

FI  
H01M 4/38

(参考)

Z

(72)発明者 樽井 久樹  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 池田 博昭  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

!(7) 001-210319 (P2001-210319A)

(72)発明者 藤本 正久  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤谷 伸  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 黒河 宏史  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内